

Hrn. Prof. Dr.-Ing. A. W. Schmidt, München, schulden wir Dank für die freundliche Überlassung der Proben. Weiterhin danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die apparative und der Max-Buchner-Forschungstiftung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

8. Heinrich Bohnsack: Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Öle, II. Mitteil.: Über das Vorkommen des Hexen-(3)-ols-(1) im natürlichen Himbeerfruchtöl.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Firma Haarmann & Reimer, Holzminden.]
(Eingegangen am 28. November 1941.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ berichtete ich unter anderem über das Vorkommen des Hexen-(3)-ols-(1) im Geraniumöl-Réunion. Dieser Alkohol wird in der Literatur²⁾ vielfach als „Blätteralkohol“ bezeichnet, da er im Blätter-Extrakt der verschiedensten Bäume und Sträucher nachgewiesen wurde. Inzwischen ist es mir gelungen, diesen Alkohol — meines Wissens zum ersten Male — in einer Frucht nachzuweisen.

Verarbeitet wurde Himbeermuttersaft eigener Pressung, so daß einwandfreies Ausgangsmaterial vorlag: Durch erschöpfende Extraktion mit Äther und Absieden des Lösungsmittels wurde ein Himbeer-Extrakt gewonnen, der in einen mit Wasserdampf flüchtigen und einen nicht flüchtigen Anteil getrennt wurde.

Ersterer lieferte nach dem Aussälzen, Ausäthern und Absieden des Äthers das sogenannte Himbeerfruchtöl. Aus diesem konnten nach Entfernung der freien Säuren Äthylalkohol und Isobutylalkohol herausfraktioniert werden.

Die übrigen Alkohole, die aus dem Öl über die Phthalester isoliert wurden, bestanden hauptsächlich aus Isoamylalkohol.

In den etwas höher als Isoamylalkohol siedenden Anteilen konnte Hexen-(3)-ol-(1) vom Sdp.₁₅ 65—67° nachgewiesen werden.

Identifiziert wurde es durch sein α -Naphthylurethan vom Schmp. 69—70°, das mit dem des Hexen-(3)-ols-(1) vom Schmp. 70—71° aus Pfefferminzöl³⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Das Ergebnis der Oxydation mit Kaliumpermanganat waren Oxalsäure und Propionsäure, die durch das Amid identifiziert wurden.

Die Hydrierung führte zum *n*-Hexanol-(1) vom Sdp.₁₂ 59—61°.

Physikalische Eigenschaften des Hexen-(3)-ols-(1):

Aus Himbeerfruchtöl: d_{15}^{20} 0.846, Sdp.₁₅ 65—67°, Schmp. des α -Naphthylurethans 69—70°.

Aus Pfefferminzöl: d_{16} 0.8508, Sdp. 156—157°, Sdp.₉ 55—56°, Schmp. des α -Naphthylurethans 70—71°.

Somit ist der ungesättigte Alkohol einwandfrei als Hexen-(3)-ol-(1) identifiziert.

Das Hexen-(3)-ol-(1) wie auch seine Ester erinnern geruchlich stark an Isoamylalkohol und *n*-Hexanol-(1) sowie deren Ester, und sind für das Himbeer-Aroma ohne Bedeutung, zumal sie darin auch nur in äußerst geringer Menge vorhanden sind.

¹⁾ B. 74, 1575 [1941]; gleichzeitig erschien eine kurze Mitteilung über Hexen-(3)-ol-(1) von A. Rosenthal in der Dtsch. Parfüm.-Ztg. 14, 153—154 [1941].

²⁾ Zusammenstellung der Literatur ebenda.

³⁾ Walbaum, Journ. prakt. Chem. [2] 96, 245 [1917]; Walbaum u. Rosenthal, Ber. Schimmel 1929 Jubiläums-Ausg., S. 205.

Takei und Mitarbeiter wie auch Stoll und Rouvé²⁾ stellten zwischen dem natürlichen und synthetischen Hexen-(3)-ol-(1) geruchlich einen deutlichen Unterschied fest, den sie mit *cis-trans*-Isomerie begründeten. Vorläufig läßt sich das natürliche Hexen-(3)-ol-(1) nur durch Verseifung des hochsiedenden Anteils des japanischen Pfefferminzöls³⁾ gewinnen.

Über das Himbeer-Aroma ist in der Literatur folgendes bekannt:

An Säuren⁴⁾ wurden Wein-, Citronen-, Äpfel-, Essig- und Ameisensäure gefunden. A. Coppens und L. Hoejenbos⁵⁾ isolierten an flüchtigen Bestandteilen aus Himbeersaft Essigsäure, *n*-Capronsäure, Benzoesäure, γ -Methyl-*n*-butano: (Isoamylalkohol), Diacetyl, Essigsäureäthylester, Benzaldehyd, Phenyläthylalkohol und Benzylalkohol.

Diese Angaben kann ich auf Grund meiner Untersuchung bestätigen und sehe daher von einer Beschreibung der Versuche zur Identifizierung dieser Verbindungen ab.

Elze⁶⁾ will in dem mit Wasserdampf flüchtigen Himbeerfruchtöl Anisaldehyd, Iron und Nerol gefunden haben.

Diese drei Bestandteile wurden seit langen Jahren — schon vor der Veröffentlichung von Elze — für künstliche Himbeer-Aromen verwendet.

Coppens und Hoejenbos erwähnen diese Verbindungen, die nach Elzes Angaben verhältnismäßig leicht zu identifizieren waren, nicht. Ich selbst habe sie trotz größter Sorgfalt nicht isolieren können, so daß anzunehmen ist, daß Elze nicht einwandfreien Himbeersaft für seine Untersuchung verarbeitet hat.

Beschreibung der Versuche.

Himbeermuttersaft eigener Pressung wurde mit Äther extrahiert. Der Äther-Extrakt lieferte bei der Wasserdampfdestillation ein Himbeerfruchtöl.

Nach Abtrennung der Säuren mit Natriumbicarbonat- und Sodalösung wurde aus diesem das niedrigst siedende herausdestilliert. Mehrmaliges Fraktionieren lieferte folgendes Ergebnis:

Eine Fraktion vom Sdp. 70—80° zeigte starke Jodoform-Reaktion und lieferte ein α -Naphthylurethan, aus Benzin umkrystallisiert, vom Schmp. 79°, das mit dem des Äthylalkohols vom Schmp. 79—80° keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Eine Fraktion vom Sdp. 101—103° lieferte ein α -Naphthylurethan, aus Benzin umkrystallisiert, vom Schmp. 97—98°, welches mit dem des Isobutylalkohols (Schmp. 99°) keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Nach dem Trocknen des zurückgebliebenen Öles wurden daraus die übrigen Alkohole über die Phthalester isoliert. Den Hauptanteil machte eine Fraktion von den Eigenschaften des Isoamylalkohols aus. Ein daraus rektifizierter Anteil vom Sdp. 129—131° gab ein α -Naphthylurethan vom Schmp. 62° bis 64°, das mit dem des Isoamylalkohols (Schmp. 64—65°) keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Weiter konnte aus den Isoamylalkohol-Anteilen durch mehrfaches Fraktionieren mit hohem Nadelaufsatz im Vak. eine Fraktion vom Sdp.₁₅ 65—67° (11 g) erhalten werden: d_{15}^{20} 0.846; $[\alpha]_D^{20}$: $\pm 0^{\circ}$.

⁴⁾ Haensel, C. **1904** II, 1737; Kayser, C. **1906** I, 1851; Röhrig, C. **1910** I, 853; Broeksmid, C. **1919** I, 660.

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 675—679 [1939]; vergl. auch C. **1939** II, 2339.

⁶⁾ Riechstoffind. u. Kosmet. **5**, 72 [1929].

Dieser Alkohol roch krautig, zugleich an Amylalkohol erinnernd, und war gegen Kaliumpermanganatlösung wie auch gegen Brom in Chloroform stark ungesättigt. Das α -Naphthylurethan, aus Benzin umkrystallisiert, hatte den Schmp. 69—70°.

4.685 mg Sbst.: 12.970 mg CO₂, 3.040 mg H₂O. — 3.100 mg Sbst.: 0.147 ccm N (23°, 751 mm).

C₁₆H₁₇O₂N. Ber. C 75.3, H 6.6, N 5.5.

C₁₇H₁₉O₂N. Ber. C 75.8, H 7.1, N 5.2. Gef. C 75.5, H 7.21, N 5.246.

Es gab mit dem α -Naphthylurethan des Hexen-(3)-ols-(1) vom Schmp. 70—71° keine Schmelzpunktserniedrigung.

Oxydation des ungesättigten Alkohols mit Kaliumpermanganat.

3 g des ungesätt. Alkohols wurden bei 0° mit einer 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung bis zum Bestehenbleiben der Farbe oxydiert. Nach der Aufarbeitung der Oxydationsprodukte in der früher beschriebenen Weise⁷⁾ ließen sich Oxalsäure und Propionsäure vom Sdp. 137—139° gewinnen. Erstere wurde identifiziert durch ihr Ca-Salz, das in Eisessig unlöslich, dagegen in Mineralsäuren löslich ist. Das Amid der Propionsäure vom Schmp. 75—76° gab mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 76° keine Schmelzpunktserniedrigung.

Hydrierung des ungesättigten Alkohols.

2.0 g des ungesättigten Alkohols wurden mit 0.1 g Platinoxid in 40 ccm Eisessig hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme von 505 ccm gegen theoret. 500 ccm erfolgte schnell.

Nach Abfiltrieren des Platinschwarzes wurde die Eisessiglösung mit verd. Natronlauge bei starker Kühlung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der so gewonnene hydrierte Alkohol (Sdp.₁₂ 60—61°, d₁₅²⁰ 0.8237) war gegen Permanganatlösung vollkommen gesättigt.

Das α -Naphthylurethan, aus Benzin umkrystallisiert, zeigte den Schmp. 60—61°.

4.371 mg Sbst.: 12.010 mg CO₂, 2.910 mg H₂O. — 2.245 mg Sbst.: 0.106 ccm N (25°, 765 mm).

C₁₇H₂₁O₂N. Ber. C 75.3, H 7.7, N 5.2. Gef. C 74.96, H 7.45, N 5.44.

Es gab mit dem α -Naphthylurethan des *n*-Hexanols-(1) vom Schmp. 60—61.5° keine Schmelzpunktserniedrigung.

Ester des Hexen-(3)-ols-(1) aus Himbeerfruchtöl.

Formiat: Wurde hergestellt durch Kochen von 2 g Hexen-(3)-ol-(1) mit 5 g 100-proz. Ameisensäure. Sdp.₁₂ 53—55°. Bei der Verseifung ergab die Titration mit 1-*n*. Natronlauge einen Estergehalt von 96.7%. Das Formiat riecht stark krautig.

Acetat: Entsteht beim Kochen einer Mischung von 1.5 g Hexen-(3)-ol-(1), 0.5 g geschmolzenem Natriumacetat und 3.0 g Essigsäureanhydrid. Sdp.₁₆ 66° 1.6 g.

Die Verseifung ergab einen Estergehalt von 98.5%. Der Geruch ähnelt sowohl dem des Acetats des Isoamylalkohols als auch dem des *n*-Hexanols-(1).

Isobutyrat: Aus 1.5 g Hexen-(3)-ol-(1), 2.0 g Isobuttersäure und 0.2 g konz. Schwefelsäure. Sdp.₁₄ um 80°. Geruchlich gleicht es dem *n*-Hexylbutyrat.

⁷⁾ Vergl. B. 74, 1579 [1941].